

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Jan Lukeš

Využití a porovnání nových filtračních materiálů na odstraňování železa a manganu

Utilization and comparing the new filter materials for removing iron and manganese

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Libuše Benešová, CSc.

Praha, 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 3.8.2015

Podpis

Poděkování:

Děkuji pani inženýrce Libuši Benešové, CSc. za vedení této práce a pomocnou ruku podanou ve chvílích nouze. Děkuji společnosti Eco-Aqua-Servis, s.r.o. za bezplatné poskytnutí vzorku filtrační hmoty Fenirama FPP2 a společnosti AQUANORD s.r.o. za bezplatné poskytnutí vzorků filtračních materiálů Birm[®] a Pyrolox[®].

Obsah:

Abstrakt	6
1. Seznam použitých značek a zkratek.....	7
2. Cíle práce	7
3. Úvod.....	8
3.1. Úprava vody	11
3.1.1. Metody úpravy vody	11
4. Literární rešerše.....	14
4.1. Výskyt železa	14
4.1.1. Formy výskytu železa.....	14
4.1.2. Výskyt a význam železa	15
4.2. Výskyt manganu	16
4.2.1. Formy výskytu manganu	16
4.2.2. Výskyt a význam manganu.....	17
4.3. Princip a metody odstranění železa a manganu	18
4.3.1. Metody odstranění železa a manganu	19
4.4. Princip kontaktní filtrace.....	21
4.5. Přehled používaných materiálů.....	22
4.5.1. Pyrolox®	22
4.5.2. Birm®	22
4.5.3. DMI-65	22
4.5.4. Everzit®Mn	22
4.5.5. Greensand	23
4.5.6. MTM®	23

4.5.7. Fenirama FPP 2.....	23
4.6. Zvolené filtrační materiály a jejich charakteristiky:	24
4.6.1. Birm®:.....	24
4.6.2. DMI-65:.....	25
4.6.3. Pyrolox®:	27
4.6.4. Fenirama FPP 2:.....	29
5. Metodika praktické části.....	30
6. Laboratorní část.....	31
6.1. Birm®	31
6.2. Pyrolox®	32
6.3. Fenirama.....	33
6.4. DMI-65.....	34
7. Diskuze	35
8. Závěr.....	39
9. Použitá literatura	40
10. Přílohy	46
Příloha č. 1: Grafické znázornění průběhu laboratorních zkoušek	46
Příloha č. 2: Fotografie Birm®	48
Příloha č. 3: Fotografie DMI-65.....	50
Příloha č. 4: Fotografie Pyrolox®	52
Příloha č. 5: Fotografie Fenirama.....	54
Příloha č. 6: Fotodokumentace filtrační kolony pro orientační laboratorní zkoušky	56

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou odstraňování železa a manganu při úpravě vody. Cílem práce je zjistit využitelnost a vhodnost průmyslově vyráběných filtračních materiálů pro proces odželeznění a odmanganování.

Problematika odstranění železa a manganu při úpravě vody byla zkoumána na základě literární rešerše, která shrnuje možné metody odstranění železa a manganu. Následně byly zvoleny čtyři filtrační průmyslově vyráběné hmoty nevyžadující regeneraci oxidačním činidlem pro laboratorní zkoušky jejich využitelnosti.

Tato práce ukázala, že využití průmyslově vyráběných filtračních materiálů pro odstranění železa a manganu při úpravě vody může být, při vhodně nastavených provozních podmínkách, vhodnou alternativou k dnes používaným metodám. Jejich výhoda spočívá v dlouhé životnosti nevyžadující dávkování oxidačního činidla a v odstranění sezónně se vyskytujících koncentrací železa a manganu bez nutnosti zásahu do technologické linky. Jejich použití bude patrně vhodné i při automatickém provozu úpravny.

Klíčová slova: odstraňování železa a manganu, nové filtrační materiály

Abstract

This bachelor thesis deals with the removal of iron and manganese in water treatment. The main goal is to determine applicability and suitability of commercially available filter materials for the process for removing iron and manganese from water.

The issue of iron and manganese removal water treatment was investigated on the basis of a literature review that summarizes the possible methods of removing iron and manganese from water. Subsequently, four industrially produced filter materials were selected and tested in laboratory. Condition for selection was that the materials did not require regeneration.

This work has shown that the use of industrially produced filter materials is advantageous in appropriately defined operating conditions. Removing iron and manganese with these materials may be a suitable alternative to the methods used today. Their advantage lies in the long life cycle without requiring dosage of oxidizing agent. The other advantage is the possibility to remove the seasonally occurring increased concentration of iron and manganese. Their use is likely to be suitable for automatic operation of the drinking water treatment plant.

Keywords: removing iron and manganese, new filter materials

1. Seznam použitých značek a zkratek

η	účinnost
c	koncentrace
SV	surová voda
Q	průtok
v	filtrační rychlost
10 min	čas odběru vzorku v minutách od zahájení laboratorního testu

2. Cíle práce

Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu, četnost a rozsah kontroly pitné vody stanoví jako nejvyšší meznou hodnotu (NMH) pro železo $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro mangan $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Protože v podzemních a některých povrchových vodách, používaných jako zdroj vody pitné, jsou koncentrace těchto kovů vyšší, je nutno odstraňovat železo a mangan. Odželezňování a odmanganování je možné provést řadou technologií. V poslední době se objevují nové hmoty vhodné pro relativně jednoduché odstranění obou kovů z vody.

Cílem práce je v první fázi provést podrobnou literární rešerši způsobů odstranění obou kovů. Další fází je vybrat čtyři, podle literární rešerše nejvhodnější hmoty a posoudit jejich účinnost při odstranění železa a manganu z vody. V rámci bakalářské práce, která je přípravou na práci diplomovou, bude provedeno laboratorní posouzení účinnosti vybraných hmot v uměle připravené vodě.

3. Úvod

Voda je základní složkou životního prostředí a je nezbytná pro existenci ekosystému a tudíž také pro člověka, který považoval vodu dlouhou dobu za nevyčerpatelný zdroj. S rostoucím počtem obyvatel na Zemi roste také spotřeba vody, která je dále ovlivněna zvyšující se životní úrovní, rozvojem průmyslu a zemědělství. Stále se zvyšující spotřeba vody by měla vést k zamyšlení se nad možnostmi úspory nejen její spotřeby, ale také nad novými efektivnějšími způsoby její úpravy na vodu pitnou.

Zemský povrch je ze 2/3 pokryt vodou, přičemž pouhá 3% představuje voda sladká. Sladká voda je přibližně z 68% tvořena vodou v ledovcích, z 31% je tvořena podzemní vodou a z přibližně 0,3% je tvořena vodou povrchovou. A právě poslední dvě zmíněné formy sladké vody (podzemní a povrchová) jsou pro lidskou populaci nejdůležitější, protože právě tato voda je využívána pro jejich potřebu nejvíce a podléhá úpravě vody na vodu pitnou. (Perlman, 2014)

Z pohledu člověka má voda tři základní funkce: biologickou, estetickou a zdravotní. Voda je univerzálním rozpouštědlem v živých soustavách, spoluvytváří charakter krajiny a je doplňkem ke zkrášlení krajiny a sídel. Zdravotní funkce vody spočívá v její nenahraditelnosti v osobní i veřejné hygieně.

A právě pro svou důležitost a nenahraditelnost bylo nutné zajistit ochranu vody a hospodaření s touto důležitou surovinou legislativně. Proto vznikly v 60. letech 19. století na našem území první zákonodárné iniciativy pro hospodaření s vodou. Od roku 1955 platil na našem území první moderní zákon o vodním hospodářství, který byl od roku 1973 nahrazen zákonem o vodách č. 138/1973 Sb., ten byl nahrazen v roce 2001 zákonem číslo 254/2001 Sb., který platí dodnes. Spolu se zákonem o vodách z roku 2001 začal platit také zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu. Tyto dva zákony spoluvytvářejí v současné době díky novelizacím legislativu vodního hospodářství. Pro obyvatelstvo je významný také zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví, který definuje pitnou vodu a spolu s vyhláškou Ministerstva zdravotnictví číslo 252/2004 Sb., která definuje hygienické požadavky na pitnou vodu a teplou vodu, legislativně zajišťují zásobování obyvatelstva pitnou vodou.

Pitnou vodou, podle vyhlášky č. 252/2004 Sb., je označována voda, jejíž fyzikálně – chemické vlastnosti nepředstavují ohrožení veřejného zdraví. Touto vyhláškou jsou také stanoveny hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu, včetně četnosti a rozsahu kontrol pitné vody.

V České republice došlo od roku 1991 k 10 % nárůstu zásobování populace pitnou vodou z veřejných vodovodů a v roce 2013 bylo zásobováno vodou z veřejných vodovodů 93,74 % populace, což představuje 9 854 414 obyvatel. (CENIA, 2015)

Obyvatelstvo České republiky je zásobováno ze 42 % z podzemních zdrojů, 32 % obyvatel získává pitnou vodu z povrchových zdrojů a 26 % obyvatel získává pitnou vodou kombinací podzemních a povrchových zdrojů. Každý zdroj vody se nachází v ochranném pásmu, které je stanoveno v okolí zdroje z důvodu jeho ochrany. Stanovení ochranných pásem se řídí zákonem č. 254/2001 Sb. a jsou definována jako „území stanovená k ochraně vydatnosti, jakosti nebo zdravotní nezávadnosti vodních zdrojů povrchových a podzemních vod využívaných nebo využitelných pro zásobování pitnou vodou.“ (Vodárenství, 2015)

Ať už voda pochází z jakéhokoliv zdroje, vždy obsahuje určité množství rozpuštěných látek a mechanických částic, pro které jsou stanoveny limitní hodnoty. Pro získání pitné vody podle platných předpisů (tj, podle vyhlášky č. 252/2004 Sb., v platném znění) je nutné provádět úpravu surové vody ze zdroje na vodu pitnou. (Zumr, 2104)

Zdroje pitné vody jsou vyhláškou Ministerstva zemědělství č. 120/2011 Sb., Příloha 13, rozděleny do tří kategorií jakosti surové vody (A1, A2, A3), kterým jsou vyhláškou přiřazeny typy úpravy, které ukazuje tabulka číslo 1. Zařazení zdroje surové vody určené pro úpravu na vodu pitnou do níže uvedených kategorií se řídí ukazateli uvedenými v příloze č. 13 vyhlášky Ministerstva zemědělství č. 120/2011 Sb.

Tabulka 1: Kategorie surové vody (ČR. Vyhláška 120/2011 Sb., 2011)

Kategorie	Typy úprav
A1	Úprava surové vody s koncovou dezinfekcí pro odstranění sloučenin a prvků, které mohou mít vliv na její další použití a to zvláště snížení agresivity vůči materiálům rozvodného systému včetně domovních instalací (chemické nebo mechanické odkyselení), dále odstranění pachu a plyných složek provzdušňováním. Prostá filtrace pro odstranění nerozpuštěných látek a zvýšení jakosti.
A2	Surová voda vyžaduje jednodušší úpravu, např. koagulační filtraci, jednostupňové odželezňování, odmanganování nebo infiltraci, pomalou biologickou filtraci, úpravu v horninovém prostředí a to vše s koncovou dezinfekcí. Pro zlepšení vlastností je vhodná stabilizace vody.
A3	Úprava surové vody vyžaduje dvou či vícestupňovou úpravu čiřením, oxidací, odželezňováním a odmanganováním s koncovou dezinfekcí, popř. jejich kombinací. Mezi další vhodné procesy se řadí např. využívání ozónu, aktivního uhlí, pomocných flokulantů, flotace. Ekonomicky náročnější postupy technicky zdůvodněné (např. sorpce na speciálních materiálech, iontová výměna membránové postupy) se použijí mimořádně.
Vyšší koncentrace než jsou uvedeny u kategorie A3	Podle § 13 odst. 2 zákona č. 274/2001 Sb. lze vodu této jakosti výjimečně odebírat pro výrobu pitné vody s udělením výjimky příslušným krajským úřadem. Pro úpravu na vodu pitnou se musí použít technologicky náročné postupy spočívající v kombinaci typů úprav uvedených pro kategorii A3, přičemž je nutné zajistit stabilní kvalitu vyráběné pitné vody podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. Přednostním řešením v těchto případech je však eliminace příčin znečištění anebo vyhledání nového zdroje vody.

Protože se bakalářská práce zaměřuje na odstraňování železa a manganu, uvádím hodnoty ukazatelů těchto prvků pro povrchovou i podzemní vodu v tabulce číslo 2. Podzemní vody mají větší obsah obou těchto prvků, a proto jsou mezní hodnoty pro podpovrchové vody vyšší.

Tabulka 2: Hodnoty ukazatelů pro železo a mangan (ČR Vyhláška 120/2011 Sb., 2011)

Ukazatel	Jednotky	A1	A2	A3
		mezní	mezní	mezní
Povrchová voda				
Mangan	mg.l ⁻¹	0,05	0,5	1,5
Železo celkové	mg.l ⁻¹	0,2	1	2
Podpovrchová voda				
Mangan	mg.l ⁻¹	0,05	1	2
Železo	mg.l ⁻¹	0,2	5	20

3.1. Úprava vody

Surová voda, která nevyhovuje požadavkům na pitnou vodu a je určena pro zásobování obyvatelstva, prochází úpravou tak, aby splňovala stanovené hygienické limity pro pitnou vodu. V tomto procesu se využívá různých principů, přičemž při úpravě vody nemusí být využito všech, ale pouze těch, které vylepší nevyhovující parametry vody. Samotný proces úpravy vody se děje v několika krocích (stupních), které spočívají ve fyzikální, chemické a mikrobiologické úpravě vody.

3.1.1. Metody úpravy vody

- **Surová voda:** Voda získaná ze zdroje, kterou je potřeba upravit na vodu pitnou odstraněním nežádoucích příměsí.
- **Usazování v usazovací nádrži:** Proces, při němž dochází k usazení hrubých nečistot v sedimentačních nádržích před vstupem do samotné technologické linky úpravy vody.
- **Úprava pH:** Dávkováním chemikálií dochází k úpravě pH, které napomáhá průběhu následujících technologických kroků pro úpravu surové vody na vodu pitnou. Podzemní i povrchová surová voda je zpravidla kyselého charakteru a proto je potřeba zvýšit pH, což se provádí většinou dávkováním vápenného hydrátu ve formě vápenného mléka či vápenné vody. V úpravnách s malou kapacitou se používá také hydroxid sodný. (Severočeské vodovody a kanalizace, a.s., 2015)

- **Aerace:** Provzdušněním dochází k nasycení vody kyslíkem a odstranění zápachajících látek (NH_3 , H_2S) a k přeměně rozpuštěných forem prvků na nerozpustné, které mohou být následně filtrovány. (Novák, 2012)
- **Dávkování činidla:** Pro některé další procesy, například koagulaci, je třeba dávkovat chemické látky. Děje se tak v odděleném chemickém hospodářství. Pro koagulaci se používá především síran hlinitý či železitý, ale mohou se používat i jiná činidla, například chlorid železitý. V případě potřeby se mohou přidávat pomocná koagulační činidla. (Pivokonský, 2010)
- **Koagulace, flokulace:** Proces, při němž dochází působením koagulačního činidla k destabilizaci koloidních částic (koagulaci) a následně k jejich shlukování (flokulaci), které může být podpořeno přidáváním flokulačních činidel. Takto zachycené nečistoty jsou filtry odstraňovány z upravované vody. (Pivokonský, 2010)
- **Flotace:** Proces, při němž zavedením vzduchových bublin do kapalně fáze dochází ke vzniku shluků vzduchová bublina – znečišťující částice. Hustota tohoto shluku je nižší, než hustota vody a proto je vztakovou silou vytlačena k povrchu flotační nádrže, odkud je shrabovacím zařízením odstraněna. Flotace se zařazuje u dvoustupňových úpraven vody jako první separační stupeň. Využívá se především u povrchových vod s výskytem řas, u vod zabarvených a u vod s nízkým obsahem zákalotvorných látek. (Biela, 2013)
- **Sedimentace:** Proces, při němž dochází k usazování těžších, nerozpustných součástí v kapalně nebo plynné směsi.
- **Filtrace:** Proces, při němž dojde na porézním mediu (filtru) k oddělení kapalně a pevně části. Každý filtr je při svém provozu znečišťován zachytávanými nečistotami a jakmile dojde k naplnění filtrační kapacity, přepne se filtr do pracovního režimu, při kterém se odstraňuje suspenze, která se na povrchu filtru zachytila během čistícího procesu. Prací režim zpravidla spočívá v proplachu filtračního media zpětným proudem vody v kombinaci se vzduchem. Některá filtrační media mohou plnit také oxidační funkci, která u některých medií může vyžadovat regeneraci (zpravidla manganistanem,

draselným). Této oxidační schopnosti filtračních medií se využívá také při odstraňování železa a manganu. (IVAR CS, spol.s.r.o., 2010; Biela, 2013)

- **Sorpce:** Tato metoda spočívá ve vychytávání nízkomolekulárních organických látek, tenzidů, pesticidů, fenolů atd. na aktivních materiálech. Sorbent může být granulovaný, poté voda přechází přes granulovaný sorbent nebo sorbent může být dávkován přímo do vody a následně filtrován. Tato metoda je nákladná a není proto příliš využívána. (Biela, 2013)
- **Desinfekce:** Proces, při němž je přidáním desinfekčního činidla zajištěna mikrobiální „čistota“. Hygienické zabezpečení vody se u nás provádí chlorováním. Chlorace vody se provádí kapalným chlorem nebo chlornanem a nebo oxidem chloričitým, který na rozdíl od dvou předešlých nepůsobí chloračně na organické látky a nevznikají tak karcinogenní trihalogenmethany (THM). Oxid chloričitý má větší bakteriocidní účinky, než chlor, ale jeho nevýhoda spočívá v jeho nestabilitě a tedy nutnosti ho vyrábět přímo v úpravě vody reakcí kyseliny chlorovodíkové s chloristanem. (Žáček, 1999; Bencko 1998; Biela, 2013)
- **Pitná voda:** Voda vystupující z úpravny vody, která splňuje hygienické požadavky na pitnou vodu.

Při úpravě vody je třeba sestavit technologickou linku úpravy vody podle parametrů surové vody tak, aby byla úprava dostatečná a zároveň ekonomicky realizovatelná. Z tohoto důvodu vyžaduje každá úpravna individuální posouzení a neexistuje obecné schéma úpravy vody.

Důležitým faktorem je zdroj surové vody, zda se jedná o vodu povrchovou nebo podpovrchovou. Povrchová voda bývá znečištěna především organickými či koloidně disperzními látkami, zatímco podzemní vody vyžadují odstranění agresivního oxidu uhličitého, železa, manganu či jiných prvků, které se do vody uvolňují především z podloží.

Podle druhu znečištění surové vody se sestavuje technologická linka pomocí metod, které byly uvedeny výše, ovšem všechny úpravny vod mají společný stupeň úpravy a tím je

hygienické zabezpečení vody, které je nezávislé na charakteru zdroje surové vody a je posledním stupněm úpravy.

4. Literární rešerše

4.1. Výskyt železa

Železo, čtvrtý nejrozšířenější prvek v zemské kůře, se do vody uvolňuje z horninového podloží, které je tvořeno především pyritem (FeS_2), krevelem (Fe_2O_3), magnetovcem ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a sideritem (FeCO_3). Z těchto hornin dochází k obohacování vody železem především oxidací sulfidických rud, které probíhá podle následující rovnice ($4 \text{FeS}_2 + 15 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 8 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$). (Pitter, 2009)

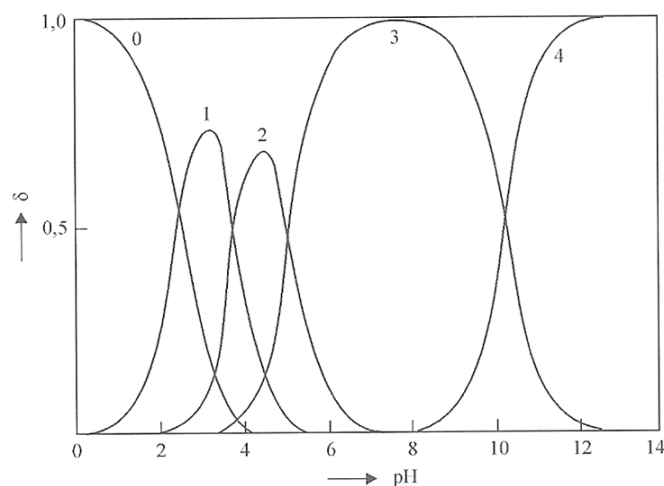
Možná je také reakce sulfidické rudy s oxidem uhličitým v anoxických podmínkách a to podle rovnice ($\text{FeS}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S} + \text{S}_{(\text{s})}$), kde právě oxid uhličitý napomáhá spolu s huminovými látkami k rozpouštění výše uvedených hornin. Vliv na obsah rozpuštěného železa má také přítomnost kyseliny sírové, která vzniká oxidací sulfidických rud. V přítomnosti kyseliny sírové se ve vodách vyskytují obvykle vysoké koncentrace železa. (Pitter, 2009)

4.1.1. Formy výskytu železa

Železo se vyskytuje ve dvou oxidačních stupních a to $\text{Fe}^{+\text{II}}$ a $\text{Fe}^{+\text{III}}$, přičemž vyskytující se forma železa ve vodě je závislá především na hodnotě pH a hodnotě oxidačně redukčního potenciálu. Vliv na vyskytující se formu má také komplexotvornost přítomných látek ve vodě.

V anoxických redukčních podmínkách se vyskytuje železo v oxidačním stupni $\text{Fe}^{+\text{II}}$. Rozpustnost železa je v těchto podmínkách limitována rozpustností $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{FeCO}_3(\text{s})$ a $\text{FeS}(\text{s})$ a je ovlivněna okolními podmínkami a složením vody. V oxidačním stupni $\text{Fe}^{+\text{II}}$ se železo vyskytuje v redukčním prostředí podzemních vod a u povrchových vod u dna nádrží.

Ve vodách s rozpuštěným kyslíkem (v oxických podmínkách) s vyšším oxidačně redukčním potenciálem je železo nejstabilnější v oxidačním stupni $\text{Fe}^{+\text{III}}$. Formy výskytu v závislosti na pH a oxidačně - redukčním potenciálu ukazuje obrázek číslo 1.



Nelogaritmický distribuční diagram hydroxoželezitanů při
 $T = 25\text{ °C}$ a $I = 0$
 δ - distribuční koeficient, křivka 0 - Fe^{3+} , křivky 1 až 4 - $[\text{FeOH}]^{2+}$ až $[\text{Fe(OH)}_4]^-$.

Obrázek 1: Nelogaritmický distribuční diagram hydroxoželezitanů při $T = 25\text{ °C}$ a $I = 0$ (Pitter, 2009)

Rozpustnost železa v oxických podmínkách je charakterizována rozpustností hydratovaného oxidu železitého ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), který patří mezi nejméně rozpustné sloučeniny tohoto typu, čehož je využíváno také při úpravě vody.

Oxidace železa může být ovlivňována anionty a kationty přítomnými ve vodě. Pozitivní nebo negativní účinek je závislý na stabilitě vznikajících komplexů s Fe^{+II} a nebo Fe^{+III} . Při vzniku stabilnějších komplexů s Fe^{+III} se oxidace urychluje. Urychlující účinek mají například hydrogenuhličitaný a kationty Cu, Co a Mn. (Pitter, 2009)

Zpomalující účinek mají sírany a chloridy. Na rychlost oxidace mají vliv také organické látky, především huminové látky a třísloviny. Tyto látky rychlost oxidace snižují díky svým redukčním a komplexačním vlastnostem. V huminových vodách může železo ve formě Fe^{+II} přetrvávat i při přítomnosti rozpuštěného kyslíku a to do té doby, než dojde k oxidaci organických látek. (Pitter, 2009)

4.1.2. Výskyt a význam železa

Železo se vyskytuje jak v podzemních tak povrchových vodách, přičemž ve vodách podzemních je koncentrace v průběhu roku stabilní, na rozdíl od vod povrchových, kde může koncentrace železa obohacovat průsak podzemních vod, ale také antropogenní znečištění (například průmyslovými odpadními vodami z válcoven, moření kovů a drátoven). V malých

koncentracích je železo přirozenou součástí vod a většinou koncentrace železa převyšují koncentrace manganu, který železo ve vodách obvykle doprovází. (Pitter, 2009; Strnadová, Janda 1991)

V nádržích a jezerech dochází ke stratifikaci železa (stejně jako manganu). V průběhu letní a zimní stagnace dochází ve spodních vrstvách (hypolimniu) k hromadění železa, zatímco ve svrchních vrstvách (epilimniu) je železa výrazně méně. V průběhu podzimní a jarní cirkulace se Fe^{+II} dostává do svrchních prokysličených míst, kde oxiduje v Fe^{+III} a následně hydrolyzuje. Vyloučený hydratovaný oxid železitý následně sedimentuje a pokud jsou u dna nádrže jezera anoxické podmínky, dochází k redukci na Fe^{+II} a cyklus se opakuje.

Železo je ve vodách nežádoucí především kvůli negativnímu ovlivnění organoleptických vlastností a technickým závadám, které se projevují zabarvením materiálů, které přijdou do styku s touto vodou. Dalším negativem je zarůstání vodovodních potrubí železitými bakteriemi. (Pitter, 2009)

Hygienický limit je stanoven vyhláškou č. 252/2004 Sb. v současném znění na hodnotu $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (ČR. Vyhláška č. 252/2004 Sb., 2004), přičemž v surové vodě se může vyskytovat koncentrace železa až v desítkách mg.l^{-1} (Stegpniak et al., 2008).

4.2. Výskyt manganu

Mangan se do vod uvolňuje především z hornin burel (MnO_2), braunit (Mn_2O_3), manganit [$\text{MnO}(\text{OH})$], ale může se do vod dostávat také z antropogenních zdrojů, kterými jsou odpadní vody ze závodů využívajících manganistan draselný jako oxidační činidlo. Mangan ve vodách většinou doprovází železo a jeho koncentrace jsou tedy obvykle nižší, než koncentrace železa.

4.2.1. Formy výskytu manganu

Mangan se může vyskytovat ve vodách v rozpuštěné i nerozpuštěné formě hlavně v oxidačních stupních Mn^{+II} , Mn^{+III} a Mn^{+IV} a dále jako organicky vázaný. V redukčních podmínkách bez přítomnosti oxidačních činidel je nejstabilnější formou výskytu Mn^{+II} . Koncentrace rozpouštěného manganu je v přírodních vodách s anoxickými podmínkami limitována rozpustností uhličitánů, hydroxidů nebo sulfidů. (Pitter, 2009)

Mangan v oxidačním stupni Mn^{+II} je v oxickém prostředí nestabilní a dochází k jeho oxidaci a hydrolyze, přičemž dochází k tvorbě směsi málo rozpustných oxidů manganů v oxidačním stupni Mn^{+III} a Mn^{+IV} . Oxidace manganu probíhá oproti železu při vyšších hodnotách pH a mangan je tedy odolnější vůči oxidaci, ale za to ochotněji se redukuje. Oxidace manganu rozpuštěným kyslíkem probíhá zprvu pomalu a rychlost stoupá spolu s produkcí oxidace, což je způsobeno adsorpcí iontů Mn^{+II} na povrchu produktů oxidace, čehož se využívá na tzv. manganových filtrech. (Pitter, 2009)

4.2.2. Výskyt a význam manganu

Mangan doprovází ve vodách železo a obvykle je ho méně než železa, což mu ovšem neubírá na významu. Také mangan podléhá vertikální stratifikaci v nádržích a jezerech. V průběhu letní a zimní stagnace může dojít poklesem oxidačně-redukčního potenciálu v anoxických až anaerobních podmínkách k uvolnění manganu ze sedimentů. V průběhu jarní a podzimní cirkulace dochází k rovnoměrnému rozptýlení manganu v celém objemu nádrže, což může způsobit problém pro úpravu vody z těchto vodních nádrží, pokud nebyla navržena vhodná technologie pro úpravu manganu.

Mangan je esenciální prvek pro rostliny i živočichy a v koncentracích běžných v přírodních vodách je zdravotně nezávadný. Jeho přítomnost ve vodách ovšem ovlivňuje organoleptické vlastnosti, především chuť a materiály přicházející do styku s touto vodou mohou podléhat obarvení do hněda až černa. Významné jsou také manganové bakterie, které způsobí zarůstání vodovodního potrubí jejich biomasou.

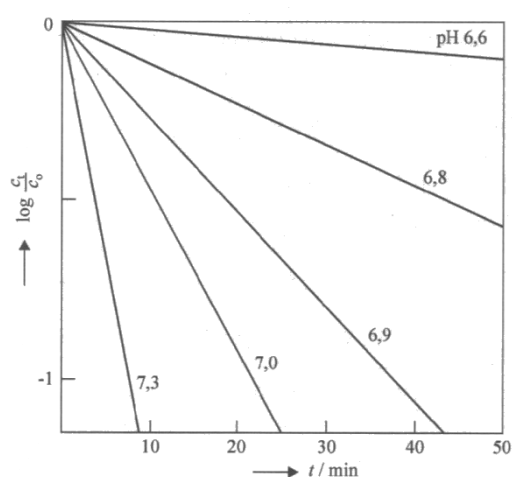
Také pro mangan jsou stanoveny limitní hodnoty pro pitnou vodu a to na $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, přičemž v případech, kdy vyšší hodnoty manganu ve zdroji surové vody jsou způsobeny geologickým prostředím, se hodnoty manganu až do $0,10 \text{ mg/l}$ považují za vyhovující požadavkům vyhlášky č. 252/2004 Sb. za předpokladu, že nedochází k nežádoucímu ovlivnění organoleptických vlastností vody. (ČR, Vyhláška č. 252/2004 Sb., 2004) Podle Pittera (Pitter, 2009) je v surové vodě přijatelná koncentrace do $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Podle zprávy WHO z roku 2004 (WHO, 2004) je přijatelná koncentrace manganu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

4.3. Princip a metody odstranění železa a manganu

Odstraňování železa a manganu při úpravě vody se zpravidla provádí společně. V přirozených vodách bývá vyšší obsah železa než manganu, ale existují i opačné poměry.

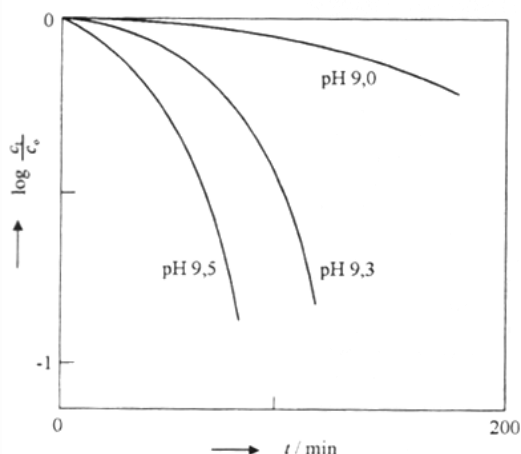
Jedním z hlavních principů odstranění železa a manganu při úpravě surové vody na vodu pitnou je oxidace rozpuštěného Fe^{+II} (Mn^{+II}) na nerozpustné formy Fe^{+III} (Mn^{+III} , Mn^{+IV}), které jsou následně vysráženy a mohou být tak odstraněny z vody. (Chaturvedi, Pragnesh, 2012; Tarasevich et al., 2012)

Rychlost oxidace železa i manganu je závislá především na hodnotě pH. V případě železa je u hodnot $\text{pH} < 4$ dominantní forma železa Fe^{+II} a oxidace je pomalá. Při hodnotách pH 5-8 rychlost reakce stoupá a železo je přítomno ve formě dihydroxoželeznatanu. Při $\text{pH} > 8$ je rychlost oxidace na pH nezávislá. (Pitter, 2009) Závislost rychlosti oxidace Fe^{+II} na hodnotě pH ukazuje obrázek 2.



Obrázek 2: Závislost rychlosti oxidace Fe^{+II} na hodnotě pH (Pitter, 2009)

Rovněž u manganu je rychlost oxidace závislá na hodnotě pH , jak ukazuje obrázek 3. Mangan je na rozdíl od železa odolnější vůči oxidaci a pro jeho oxidaci je tedy potřeba vyšších hodnot pH . Obecně lze říci, že oxidace manganu je pomalejší, než oxidace železa. (Pitter, 2009; García-Mendieta et al., 2009)



Obrázek 3: Závislost rychlosti oxidace Mn^{+II} na hodnotě pH (Pitter, 2009)

4.3.1. Metody odstranění železa a manganu

Ve vodárenské praxi se využívají následující metody odstranění železa a manganu ze surové vody a to v závislosti na koncentracích těchto kovů a dalších chemických vlastnostech surové vody:

4.3.1.1. Odželeznění provzdušněním

Tato metoda se využívá u podzemních vod s obsahem železa, oxidu uhličitého a bez obsahu manganu. Technologicky se jedná o provzdušnění vzdušným kyslíkem, čímž dojde ke snížení obsahu oxidu uhličitého a tudíž ke zvýšení pH. Železo Fe^{+II} se oxiduje ve vodě rozpuštěným kyslíkem na Fe^{+III} . (Žáček, 1999)

4.3.1.2. Odželeznění a odmanganování alkalizací

Metoda, při které dochází k alkalizaci vody (vápnem, případně uhličitanem sodným), díky které se zvýší pH a dojde tak k efektivnímu odželeznění a odmanganování. Při $\text{pH} > 8,3$ dochází ke srážení nerozpustných uhličitanů manganatého a železitého. (Žáček, 1999)

4.3.1.3. Odželeznění a odmanganování oxidačními činidly

Metoda určená pro oxidaci Fe^{+II} a Mn^{+II} používaná především v menších úpravnách a u povrchových vod. Oxidace se provádí chlorem, manganistanem draselným nebo ozonem. V případě, že se v surové vodě vyskytuje pouze Fe^{+II} , používá se jako oxidační činidlo také peroxid vodíku. (Žáček, 1999)

4.3.1.4. Kontaktní odželeznění a odmanganování na písku preparovaném vyššími oxidy manganu

Metoda kontaktní filtrace se provádí na preparovaných píscích (hmotách) působením vyšších oxidů kovů (obvykle manganu). Nejprve dojde k sorpci iontů Fe^{+II} a Mn^{+II} a následně k oxidaci na filtračním médiu. Použité mohou přírodní materiály (Pyroluzit, MnO_2) nebo uměle připravené filtrační hmoty, které jsou obohaceny o oxidační vrstvu na povrchu zrnité filtrační náplně (Birm[®], DMI-65 a jiné). (Žáček, 1999; Biela, 2012)

4.3.1.5. Biosorpce železa a manganu

Metoda, která využívá schopnost některých organismů vázat látky z okolního (vodního) prostředí. Navázání iontů na specifickou strukturu organismu se děje nezávisle na metabolismu daného organismu a sorpce iontů kovů je prováděna především buněčnou stěnou (Ahluwalia, Goyal, 2007; Mattuschka, Straube, 1993). Biomasa schopná sorpce, v našem případě rozpuštěných iontů železa a manganu, využívá stejných principů, kterých je využíváno v iontoměničích (Volesky et al., 1993). Biosorpce je využitelná především u zdrojů s nižší koncentrací znečišťujících látek u kterých se nevyplatí využívat selektivní sorbenty. Jako sorbent lze využít, díky nezávislosti sorpce na metabolismu organismu, mimo jiné také odpadní produkty z potravinářského průmyslu či nežijící biomasu (Ahluwalia, Goyal, 2007) a to jak pro odstranění železa (Yeddou, Bensmaili, 2007; Al-Anber, Al-Anber, 2008), tak manganu (Vaghetti et al., 2009; Güzel et al., 2008).

4.3.1.6. Biologické postupy

Biologické způsoby odstranění železa spočívají v oxidaci Fe^{+II} na Fe^{+III} metabolickými procesy některých bakterií. Pro úspěšný proces odstranění železa pomocí bakterií je nutné, aby v surové vodě byl obsažen amoniak (Ahluwalia, Goyal, 2007). Mezi rody bakterií, které oxidují železo a mangan patří například rody *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Sideromonas*, *Ferrobacillus*, *Galionella*, *Sphaerotilus* (Říhová Ambrožová, 2004; Tang et al., 2014).

V případě manganu je odstranění prováděno opět oxidací pomocí bakterií. Některé druhy bakterií díky svému rozmnožování zvyšují pH vody, čímž dochází k oxidaci manganu do nerozpustné formy. Jiné typy bakterií používají k oxidaci manganu intracelulární nebo extracelulární enzymy. V případě využití extracelulárních enzymů dochází k oxidaci manganu

zachyceného na povrchu buněčné membrány. Rozvoj těchto bakterií vyžaduje oxidačně-redukční potenciál vyšší než 400 mV. (Grünwald, 2002)

Bakalářská práce se zabývá využitím a porovnáním kontaktních filtračních hmot pro odstraňování železa a manganu. Filtrační materiály mohou být přírodního původu (například zeolity, MnO_2) nebo průmyslově vyráběné (Birm[®], Everzit[®], DMI-65 a další).

4.4. Princip kontaktní filtrace

Principem kontaktní filtrace je vytvoření povrchu vyšších oxidů manganu, které způsobují oxidaci zachytávaných iontů Fe^{+II} a Mn^{+II} na filtračním loži na vyšší oxidy daných kovů. Tato oxidační vrstva je u umělých materiálů vytvářena průmyslově a nevyžaduje regeneraci oxidačním činidlem, zatímco přírodní materiály vyžadují při vyčerpání oxidační kapacity regeneraci oxidačním činidlem. (Tarasevich et al., 2012; Barloková, Ilavský, 2010; Duta 2010)

Při využívání kontaktní filtrace dojde po určité době ke snížení účinku odstraňování železa a manganu ze surové vody a je nutné provést regeneraci materiálu, která se provádí zpětným proplachem. Procesu praní filtru, neboli zpětnému proplachu, nebyla podle Dolejše (Dolejš, 2009) zatím věnována dostatečná pozornost na rozdíl od filtrace a podle Tesaříka (Tesařík, 1980) je tento krok stejně důležitý jako samotná filtrace. Zpětným proplachem dochází k obnovení filtrační schopnosti filtračního lože. U některých materiálů, především přírodního původu, je nutné provést také obnovení oxidačních schopností působením oxidačního činidla, zpravidla manganistan draselný, čímž dojde k obnově oxidační vrstvy na filtračním materiálu. Rychlost zpětného proplachu podle Dolejše (Dolejš, 2009) vzroste oproti filtrační rychlosti až desetinásobně. Výpočet pracího průtoku lze provést podle vzorce $Q=v \cdot A$, kde Q je průtok v $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, v je rychlost v $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, A je plocha filtru v m^2 (Dolejš, 2009).

Účinnost filtrace je závislá na hodnotě pH a zvoleném materiálu, obecně však platí, že pro oxidaci železa postačují nižší hodnoty pH, než pro oxidaci manganu.

4.5. Přehled používaných materiálů

4.5.1. Pyrolox®

Granulovaný materiál černé barvy, který je tvořený z 90% MnO_2 , používaný pro odstraňování železa a manganu. Působí jako katalyzátor a po vyčerpání filtrační kapacity se provádí regenerace proplachem bez nutnosti přidávání oxidačního činidla. Doporučené hodnoty pH jsou 6,5 – 9. (Deto Brno s.r.o., 2015; Aquanord s.r.o., 2013; Prince minerals Ltd. 2015)

4.5.2. Birm®

Granulovaný zrnitý materiál černé barvy, který má povrchovou vrstvu tvořenou MnO_2 . Používá se pro odstraňování železa a manganu a působí jako katalyzátor a není nutná jeho regenerace oxidačním činidlem, postačí opět zpětný proplach vodou. Doporučené hodnoty pH jsou pro odstraňování železa i manganu 8 – 9. V případě odstraňování pouze železa postačují hodnoty $\text{pH} > 6,8$. (Aquanord s.r.o., 2013; APS Water services corporation, 2004; Safe Water Technologies, INC, 2015; Barloková, Ilavský, 2010)

4.5.3. DMI-65

Zrnitý filtrační materiál hnědé až černé barvy, který má povrchovou vrstvu tvořenu z oxidů manganu. Po prvotní aktivaci slouží jako katalyzátor k odstraňování železa a manganu a pro obnovu své funkce nevyžaduje regeneraci oxidačním činidlem, postačí pouze zpětný proplach. Doporučené hodnoty pH pro odstraňování železa a manganu jsou 5,8 – 8,6. (Duta, 2010)

4.5.4. Everzit®Mn

Zrnitý filtrační materiál tvořený směsí oxidů manganu, železa, křemíku a hliníku. Materiál umožňuje oxidaci rozpuštěného železa a manganu ve vodě s obsahem kyslíku. Po vyčerpání filtrační kapacity není nutná regenerace oxidačním činidlem, postačuje zpětný proplach vodou. Filtrace je uskutečnitelná při $\text{pH} > 6,5$. (EVERS GmbH & Co. KG, 2015; Barloková, Ilavský, 2010)

4.5.5. Greensand

Pískový materiál obohacený o aktivní vrstvu MnO_x , použitelný pro odstranění železa, manganu a sirovodíku. Po vyčerpání oxidační kapacity je nutná regenerace manganistanem draselným. Materiál je použitelný pro pH 6,2 – 8,5. Pro odstranění manganu je doporučeno pH 8-9. (Barloková, Ilavský, 2010; Water & Wastes Digest, 2003)

4.5.6. MTM[®]

Filtrační materiál tvořený zrnitým oxidem manganičitým, použitelným pro odstranění nejen železa a manganu, ale také sirovodíku z vody. Po vyčerpání oxidační kapacity je nutná regenerace oxidační vrstvy pomocí manganistanu draselného. Doporučené pH filtrace je 6,2 – 8,5. (Barloková, Ilavský, 2010; Safe Water Technologies, INC, 2015a)

4.5.7. Fenirama FPP 2

Jedná se o zrnitý filtrační materiál tvořený křemičitým pískem průmyslově obohaceným o povrchovou vrstvu MnO_2 . Tento filtrační materiál slouží pro odstranění železa, manganu, niklu, radia a amonných iontů ze surové vody. Před prvním použitím je podle výrobce nutná aktivace manganistanem draselným, kterou není nutné při pH upravované vody větším než 7,2 opakovat a pro obnovení filtrační schopnosti postačuje pouze zpětný proplach. (Eco-Aqua-Servis s.r.o., 2015)

Pro bakalářskou práci byly vybrány 4 filtrační hmoty – Birm[®], Pyrolox[®], DMI-65 a FENIRAMA. Tyto filtrační hmoty byly zvoleny vzhledem k jejich průmyslové výrobě a pro svoji shodnou metodu regenerace filtrační kapacity po jejím vyčerpání, která nevyžaduje dávkování oxidačního činidla, ale postačí pouze zpětný proplach prací vodou.

4.6. Zvolené filtrační materiály a jejich charakteristiky:

4.6.1. Birm®:

4.6.1.1. Popis

BIRM® (Burgess Iron Removal Method) je filtrační materiál vyráběný společností Clark Corporation, Windsor (USA). Tento zrnitý materiál černé barvy je tvořen zrnky křemičitanu hlinitého, na který je průmyslově nanášena vrstva manganové soli. Tento materiál jakožto katalyzátor zajišťuje oxidaci a filtraci železa a manganu. Pro odstranění železa je nutné $\text{pH} > 6,8$. Pro odstranění manganu je doporučeno $\text{pH} 8,0 - 9,0$. Pokud jsou ve vodě přítomny oba prvky, doporučuje se $\text{pH} 8,0 - 8,5$. (APS Water services corporation, 2004; Safe Water Technologies, INC, 2015)

Pro správnou funkci tohoto média je v ošetřované vodě nutný rozpuštěný kyslík. Doporučený obsah kyslíku je alespoň 15% z celkového obsahu železa nebo manganu, eventuálně součtu obsahu těchto prvků v závislosti na odstraňovaném prvku. Regenerace tohoto média se provádí zpětným proplachem bez dávkování oxidačního činidla. (Lenntech, 2003)

4.6.1.2. Tabulka vlastností

Tabulka 3: Tabulka vlastností filtračního materiálu Birm® (APS Water services corporation, 2004)

Barva	Černá
Sypná hmotnost	750 – 800 [kg.m ⁻³]
Velikost ok	10 x 40
Specifická váha	2000 [kg.m ⁻³]
Efektivní velikost	0,48 [mm]
Koeficient shodnosti	2,7
pH	6,8 – 9,0
Rychlost filtrace	9 – 13 [m.h ⁻¹]
Rychlost zpětného proplachu	24 - 30 [m.h ⁻¹]
Hloubka filtračního lože	0,75 – 0,9 [m]

4.6.1.3. Aktivační postup

Po vložení do laboratorní filtrační kolony provedení zpětného proplachu pro zajištění regenerace před prvním použitím z důvodu sjednocení podmínek a dosažení maximálního filtračního účinku.

4.6.1.4. Podmínky filtrace

Pro dostatečnou účinnost je vhodné, aby voda obsahovala rozpuštěný kyslík. Surová voda by měla mít pH větší než 6,8. Pro odstranění manganu je doporučováno pH mezi 8,0 - 9,0. V případě obou prvků (Fe + Mn) by pH mělo být pod 8,5. (Lenntech, 2003)

Dávkování chloru se nedoporučuje, protože vysoké koncentrace chloru by vyčerpávaly katalytický povlak filtrační hmoty. Koncentrace volného chloru musí být menší než 0,5 ppm. Surová voda nesmí obsahovat olej a polyfosfáty. Sulfan by měl být ze surové vody odstraněn před použitím této filtrační hmoty. Birm® je samostatně dostatečně účinný pro oxidaci železa až do koncentrace 3ppm. (Premier water technologies, 2011)

Fotodokumentace filtrační hmoty je uvedena v Příloze číslo 2 této práce.

4.6.2.DMI-65:

4.6.2.1. Popis

Jedná se o granulovaný průmyslově vyráběný materiál společností Quantum Filtration Medium Pty Ltd. v Austrálii, který slouží k odstranění železa, manganu, arsenu a těžkých kovů. Filtrační materiál DMI-65 funguje jako katalyzátor oxidace a zároveň adsorbuje oxidované ionty na svém povrchu. Regenerace se provádí zpětným proplachem. Před prvním použitím je nutné provést aktivaci media pomocí chlornanu sodného, který je následně přidáván v případě nutnosti v procesu čištění jako oxidační látka. (Quantum Filtration Medium, 2015a)

4.6.2.2. Tabulka vlastností

Tabulka 4: Tabulka vlastností filtračního materiálu DMI-65 (Quantum Filtration Medium, 2015a)

Barva	hnědočerná
Sypná hmotnost	1460 [kg.m ⁻³]
Velikost ok	20 x 40
Specifická hmotnost	2690 [kg.m ⁻³]
Efektivní velikost	0,35 – 0,65 [mm]
Koeficient shodnosti	1,4 – 1,7
pH	5,8 – 8,6
Rychlost filtrace	5-20 [m.h ⁻¹]
Rychlost zpětného proplachu	30 – 40 [m.h ⁻¹]
Hloubka filtračního lože	0,6 [m]

4.6.2.3. Aktivační postup

Naplnění filtrační kolony s filtračním médiem do poloviny vodou a přidání chlornanu sodného o koncentraci 12,5% a to v poměru 10 litrů NaClO na krychlový metr filtrační hmoty DMI-65. Výška lože by měla být minimálně 600 mm. Filtrační medium je následně namáčeno v roztoku NaClO nejméně 3 hodiny, ale delší doba namáčení je výhodou.

Při vypouštění „aktivační vody“ obsahuje tato voda vysoké množství chloru, které je navrhováno zredukovat například thiosíranem sodným. Následně by měl navazovat zpětný proplach vodou rychlostí 30 – 40 m.h⁻¹ až do zbytkové koncentrace manganu nejvýše trojnásobku hygienického limitu pro mangan.

Následným proplachem celého filtru musí dojít ke snížení koncentrace manganu na výstupu z filtru pod hodnotu hygienického limitu. (Quantum Filtration Medium, 2015)

4.6.2.4. Podmínky filtrace

Rychlost průtoku vody filtračním médiem je závislá na míře znečištění, přičemž se doporučuje nastavovat rychlost průtoku od 10 m.h⁻¹, protože to maximalizuje výkon odstraňování železa a manganu a snižuje frekvenci zpětného proplachování. (Quantum Filtration Medium, 2015a)

4.6.2.5. Regenerační postup, podmínky

Limitní hodnota rychlosti pro zpětný proplach je 80 m.h^{-1} . Obecně se doporučuje rychlost zpětného proplachu stanovit jako minimálně dvojnásobek rychlosti filtrace. Malé rychlosti zpětného proplachování naopak způsobí, že bude pro dosažení dostatečné regenerace filtračního lože zapotřebí delšího času zpětného proplachu. (Quantum Filtration Medium, 2015a)

Fotodokumentace filtrační hmoty je uvedena v Příloze číslo 3 této práce.

4.6.3. Pyrolox®:

4.6.3.1. Popis

Jedná se o zrnité filtrační medium černé barvy vyráběné společností Prince International Corporation v USA. Pyrolox® je obchodní označení pro granulovanou přírodní formu oxidu manganičitého. Ten je u konkurenčních produktů nanášen jako aktivní povrch na jiný zrnitý materiál, což způsobuje, že Pyrolox® obsahuje 75 – 85% podíl oxidu manganičitého, zatímco u hmoty Birm® je podíl MnO_2 menší než 0,01%. (Premier Water technologies, 2011a)

Pyrolox® slouží jako oxidační a filtrační medium pro rozpuštěné železo, mangan a také sirovodík. Pro regeneraci filtračního lože postačí zpětný proplach vodou bez nutnosti regenerace oxidačním činidlem.

Pro lepší proces odstranění železa a manganu se doporučuje použití oxidačního činidla či provzdušnění vody kyslíkem především při vyšších koncentracích než 2 ppm. (Premier Water technologies, 2011a; Deto Brno spol. s.r.o., 2015)

4.6.3.2. Tabulka vlastností

Tabulka 5: Tabulka vlastností filtračního materiálu Pyrolox® (Deto Brno spol. s.r.o., 2015)

Barva	černá
Sypná hmotnost	1950 [kg.m ⁻³]
Velikost ok	8x20 / 20x40
Specifická hmotnost	3800 [kg.m ⁻³]
Efektivní velikost	0,51 [mm]
Koeficient shodnosti	1,7
pH	6,5 – 9,0
Rychlost filtrace	12-13 [m.h ⁻¹]
Rychlost zpětného proplachu	25 - 30 [m.h ⁻¹]
Hloubka filtračního lože	0,45 [m]

4.6.3.3. Aktivační postup

Po vložení filtračního materiálu do laboratorní kolony provedení zpětného proplachu pro zajištění maximální možné kapacity materiálu před zahájením laboratorních zkoušek.

4.6.3.4. Podmínky filtrace

Jako oxidační činidlo se nesmí využívat peroxid vodíku. Optimální pH by mělo být větší než 6,5. (Deto Brno spol. s.r.o., 2015)

4.6.3.5. Regenerační postup, podmínky

Kvůli velké hmotnosti této hmoty je zapotřebí dostatečný proud (tlak) vody při zpětném proplachu, jinak nebude zcela obnovena filtrační kapacita a bude tak snížen interval mezi jednotlivými zpětnými proplachy, což povede ke snížení efektivnosti provozu a zvýšení nákladů.

Fotodokumentace filtrační hmoty je uvedena v Příloze č. 4 této práce.

4.6.4. Fenirama FPP 2:

4.6.4.1. Popis:

Jedná se o zrnitý filtrační materiál, průmyslově obohacovaný o povrchovou vrstvu MnO_2 na zrna křemičitého písku, vyráběný společností Eco-Aqua servis s.r.o. Tento filtrační materiál se používá pro odstraňování železa, manganu, niklu, radia a amonných iontů při úpravě vody. Filtrační hmota je určena pro rychlost filtrace do 6 m.h^{-1} . (Eco-Aqua-Servis s.r.o, 2015).

4.6.4.2. Tabulka vlastností

Tabulka 6: Tabulka vlastností filtračního materiálu Fenirama (Eco-Aqua-Servis s.r.o, 2015)

Barva	hnědá
Sypná hmotnost	$1,6 [\text{kg.dm}^{-3}]$
Efektivní velikost	$0,5 - 1 / 1 - 1,6 [\text{mm}]$
pH	$> 5,7$
Rychlost filtrace	$< 6 [\text{m.h}^{-1}]$
Intenzita praní	$5 [\text{l.s}^{-1}.\text{m}^{-2}]$
Hloubka filtračního lože	$1,5 [\text{m}]$

4.6.4.3. Aktivační postup:

Před prvním použitím je nutná aktivace filtračního materiálu manganistanem draselným a to tak, že nově používaný filtrační materiál je propláchnut prací vodou a aktivován nadávkováním manganistanu draselného v poměru $400 \text{ g KMnO}_4/\text{m}^3$ filtrační náplně. Vzorek pro laboratorní zkoušky byl poskytnut již po aktivaci. (Eco-Aqua-Servis s.r.o, 2015)

4.6.4.4. Podmínky filtrace:

Aktivace filtračního lože před prvním použitím podle aktivačního postupu stanoveného výrobcem.

4.6.4.5. Regenerační postup, podmínky:

Při pH surové vody větším než 7,2 není nutná regenerace manganistanem draselným a postačuje zpětný proplach. Doporučená intenzita praní je $5 \text{ l.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. (Eco-Aqua-Servis s.r.o, 2015)

Fotodokumentace filtrační hmoty je uvedena v Příloze č. 5 této práce.

5. Metodika praktické části

Všechny zvolené hmoty po zavedení do zkušebních kolon pracují ve dvou režimech, filtračním a pracím. Při filtračním režimu probíhá odstranění železa a manganu ze vstupní vody. Při pracím režimu je filtrační lože zpětně proplachováno prací vodou, čímž dojde k odstranění filtrovaných kovů a tudíž k regeneraci filtračních schopností média. Rychlost zpětného proplachu je obecně doporučována minimálně dvojnásobná oproti rychlosti filtrace.

V rámci bakalářské práce bylo provedeno ověření účinnosti odstranění obou kovů na všech čtyřech materiálech. V kolonách byl nastaven průtok doporučený výrobcem. Rovněž hodnota pH vody byla upravena podle doporučení výrobce. Jako surová voda byla použita vodovodní voda obohacená o dvojmocné železo a mangan. V pravidelných, předem stanovených, intervalech byly odebírány vzorky pro stanovení pH a koncentrace železa a manganu ve filtrátu.

Pro stanovení obsahu železa byla zvolena metoda stanovení veškerého železa absorpční spektrofotometrií po reakci s thiokyanatanem draselným. Veškeré železo ve vzorku se převede na trojmocnou formu a reaguje s thiokyanatanem za vzniku červeného zbarvení. Metoda je vhodná pro stanovení veškerého železa v koncentracích nad $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$. (Horáková et al., 1989)

Mangan byl stanovován oxidační metodou po převedení na manganistan. K oxidaci se používá peroxodisíran amonný, reakce je katalyzována ionty Ag^{+II} . Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci manganu ve vzorku a je stanovována absorpční spektrofotometrií. Metoda je vhodná pro stanovení manganu v koncentraci nad $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$, což je hodnota nižší než požadovaný hygienický limit pro obsah manganu v pitné vodě. (Horáková et al., 2003)

V diplomové práci budou testy zaměřeny na ověření:

- optimálního pH pro odstranění obou kovů
- optimální rychlosti průtoku
- účinnosti jednotlivých vybraných materiálů na odstranění obou kovů
- srovnání účinnosti a doby provozu vybraných odmanganovacích a odželezňovacích hmot
- porovnání s klasickou manganistanovou metodou
- srovnání finančních nákladů na odstranění obou kovů klasickou oxidací KMnO_4 a jednotlivými vybranými materiály.

6. Laboratorní část

6.1. Birm®

Pro laboratorní zkoušky bylo využito 250 ml filtrační hmoty Birm®, která byla po vložení do filtrační kolony o průměru 6 cm propláchnuta vodovodní vodou za účelem smočení filtračního lože a vytlačení vzduchových bublin tak, aby byla hmota připravena k použití. Výška filtračního lože v koloně byla 9 cm.

Laboratorní zkouška filtrační hmoty probíhala ve dvou fázích, přičemž v obou byla zvolena stejná filtrační rychlost, ale jiné koncentrace železa a manganu v surové vodě.

Při prvním testu byla průměrná filtrační rychlost nastavena přepočtem pro danou výšku filtračního lože na hodnotu $1,17 \text{ m.h}^{-1}$. Koncentrace železa v surové vodě byla $0,19 \text{ mg.l}^{-1}$, koncentrace manganu v surové vodě byla $0,88 \text{ mg.l}^{-1}$. Parametry surové vody (SV) a parametry filtrátu odebraného v uvedených časových intervalech uvádí tabulka č.7.

Tabulka 7: Záznam prvního laboratorního testu filtrační hmoty Birm®

BIRM	C_{Fe} (mg.l^{-1})	η (%)	C_{Mn} (mg.l^{-1})	η (%)	pH	Q (ml.min^{-1})	v (cm.min^{-1})
SV	0,19	-	0,88	-	7,69	-	-
10 min	0,13	31,58	<0,05	> 94,32	9,04	55	1,95
60 min	0,13	31,58	<0,05	> 94,32	8,76	55	1,95
120 min	0,12	36,84	<0,05	> 94,32	8,69	56	1,98
150 min	0,13	31,58	<0,05	> 94,32	8,65	55	1,95

Pro druhý test byla průměrná filtrační rychlost ponechána na hodnotě 1,17 m.h⁻¹, ale byly změněny koncentrace železa na 1,02 mg.l⁻¹ a manganu na 0,99 mg.l⁻¹. Parametry surové vody a odebraných vzorků filtrátu uvádí tabulka č. 8.

Tabulka 8: Záznam druhého laboratorního testu filtrační hmoty Birm®

BIRM	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	1,02	-	0,99	-	7,45	-	-
10 min	0,1	90,20	<0,05	> 94,95	8,65	55	1,95
60 min	0,15	85,29	<0,05	> 94,95	8,65	56	1,98
120 min	0,15	85,29	<0,05	> 94,95	8,63	55	1,95
150 min	0,14	86,27	<0,05	> 94,95	8,65	56	1,98

6.2. Pyrolox®

Pro laboratorní zkoušky bylo využito 250 ml filtrační hmoty Pyrolox®. Po vložení do filtrační kolony o průměru 6 cm bylo provedeno zavodnění filtračního systému vodovodní vodou za účelem smočení materiálu a vytlačení vzduchových bublin. Výška filtračního lože v koloně byla 9 cm.

Laboratorní zkouška filtrační hmoty probíhala ve dvou testech při různých koncentracích železa a manganu.

Při prvním testu byla průměrná filtrační rychlost nastavena přepočtem pro danou výšku filtračního lože na hodnotu 2,42 m.h⁻¹. Pro první test byla připravena surová voda (SV) s obsahem železa 0,21 mg.l⁻¹ a obsahem manganu 0,51 mg.l⁻¹. Parametry surové vody a odebíraných vzorků ukazuje tabulka č. 9.

Tabulka 9: Záznam prvního laboratorního testu filtrační hmoty Pyrolox®

PYROLOX	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	0,21	-	0,51	-	7,6	-	-
10 min	0,02	90,48	<0,05	> 90,20	7,5	108,5	3,84
60 min	0,02	90,48	<0,05	> 90,20	7,35	116	4,10
120 min	0,03	85,71	<0,05	> 90,20	7,39	116	4,10
150 min	0,03	85,71	<0,05	> 90,20	7,48	116	4,10

Pro druhý test byla připravena surová voda s obsahem železa $0,89 \text{ mg.l}^{-1}$ a obsahem manganu $0,84 \text{ mg.l}^{-1}$. Filtrační rychlost byla na začátku testu nastavena na hodnotu $2,46 \text{ m.h}^{-1}$. V průběhu testu ovšem nedocházelo k dostatečnému odstraňování železa pod hygienický limit, a proto byla snížena filtrační rychlost přibližně o polovinu na hodnotu $1,31 \text{ m.h}^{-1}$ za účelem dosáhnout efektivnější odželezňování. Parametry průběhu zkoušky ukazuje tabulka č. 10.

Tabulka 10: Záznam druhého laboratorního testu filtrační hmoty Pyrolox®

PYROLOX	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	0,89	-	0,84	-	7,42	-	-
10 min	0,41	53,93	<0,05	> 94,05	7,32	114	4,03
60 min	0,35	60,67	<0,05	> 94,05	7,37	114	4,03
120 min	0,29	67,42	<0,05	> 94,05	7,41	62	2,19
150 min	0,11	87,64	<0,05	> 94,05	7,45	62	2,19

6.3. Fenirama

Pro laboratorní zkoušky bylo využito 250 ml filtrační hmoty Fenirama. Po vložení do filtrační kolony o průměru 6 cm bylo provedeno zavodnění filtračního systému vodovodní vodou za účelem smočení materiálu a vytlačení vzduchových bublin. Výška filtračního lože v koloně byla 8 cm.

Laboratorní zkouška filtrační hmoty Fenirama probíhala ve dvou testech při různých koncentracích železa a manganu.

Při prvním testu byla průměrná filtrační rychlost nastavena přepočtem pro danou výšku filtračního lože na hodnotu $0,28 \text{ m.h}^{-1}$. Pro první část testu byla připravena surová voda (SV) s obsahem železa $0,07 \text{ mg.l}^{-1}$ a manganu $0,22 \text{ mg.l}^{-1}$. Parametry surové vody a odebíraných vzorků a průběhu testu uvádí tabulka č. 11.

Tabulka 11: Záznam prvního laboratorního testu filtrační hmoty Fenirama

FENIRAMA	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	0,07	-	0,22	-	7,74	-	-
10 min	0,05	28,57	<0,05	> 77,27	6,8	13,5	0,48
60 min	0,05	28,57	<0,05	> 77,27	6,94	13,5	0,48
120 min	0,02	71,43	<0,05	> 77,27	6,98	13,5	0,48
150 min	0,02	71,43	<0,05	> 77,27	6,95	12,67	0,45

Pro druhou část testu byla připravena surová voda s obsahem železa 0,98 mg.l⁻¹ a obsahem manganu 0,67 mg.l⁻¹. Filtrační rychlost byla při začátku testu nastavena na vypočtenou hodnotu 0,27 m.h⁻¹. V průběhu testu ovšem nedocházelo k dostatečnému odstranění železa pod hygienický limit a proto byla snížena filtrační rychlost na 0,126 m.h⁻¹ za účelem zvýšení odželezňovacího účinku. Parametry průběhu celého testu uvádí tabulka č. 12.

Tabulka 12: Záznam druhého laboratorního testu filtrační hmoty Fenirama

FENIRAMA	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	0,98	-	0,67	-	7,42	-	-
10 min	0,53	45,92	<0,05	> 92,54	6,85	12,66	0,45
60 min	0,52	46,94	<0,05	> 92,54	6,91	12,66	0,45
120 min	0,43	56,12	<0,05	> 92,54	7,09	6	0,21
150 min	0,32	67,35	<0,05	> 92,54	7,05	6	0,21

6.4. DMI-65

Pro laboratorní zkoušky bylo využito 250 ml filtrační hmoty DMI-65, která vyžadovala aktivaci pomocí chlornanu sodného (NaClO). Pro aktivaci 250 ml filtrační hmoty bylo použito 20 ml NaClO spolu s 250 ml vodovodní vody po dobu 18 hodin. Následným proplachem podle postupu uváděného výrobcem došlo k aktivaci filtrační náplně. Pro aktivaci bylo použito 28 litrů prací vody.

Po následném zavodnění ve filtrační koloně o průměru 6 cm dosahovalo filtrační lože výšky 9 cm. Laboratorní zkouška filtrační hmoty DMI-65 probíhala ve dvou testech při různých koncentracích železa a manganu.

Při prvním testu byla nastavena průměrná filtrační rychlost po přepočtu výšky filtračního lože na $1,40 \text{ m.h}^{-1}$, obsah železa v surové vodě (SV) byl $0,14 \text{ mg.l}^{-1}$, obsah manganu $0,11 \text{ mg.l}^{-1}$. Parametry surové vody a odebíraných vzorků a průběhu testu jsou zaznamenány v tabulce č. 13.

Tabulka 13: Záznam prvního laboratorního testu filtrační hmoty DMI-65

DMI-65	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	0,14	-	0,11	-	7,54	-	-
10 min	0,04	75	<0,05	> 54,55	7,56	65	2,30
60 min	0,04	75	<0,05	> 54,55	7,68	65	2,30
120 min	0,04	75	<0,05	> 54,55	7,69	68	2,41
150 min	0,04	75	<0,05	> 54,55	7,65	65	2,30

Pro druhý test byla připravena surová voda (SV) s obsahem železa $1,04 \text{ mg.l}^{-1}$ a obsahem manganu $0,67 \text{ mg.l}^{-1}$. Průměrná filtrační rychlost byla nastavena na $1,41 \text{ m.h}^{-1}$. Parametry surové vody a odebraných vzorků testu uvádí tabulka č. 14.

Tabulka 14: Záznam druhého laboratorního testu filtrační hmoty DMI-65

DMI-65	C_{Fe} (mg.l ⁻¹)	η (%)	C_{Mn} (mg.l ⁻¹)	η (%)	pH	Q (ml.min ⁻¹)	v (cm.min ⁻¹)
SV	1,04	-	0,67	-	7,32	-	-
10 min	0,05	95,19	<0,05	> 92,54	7,48	68	2,41
60 min	0,04	96,63	<0,05	> 92,54	7,48	65	2,30
120 min	0,04	96,63	<0,05	> 92,54	7,52	65	2,30
150 min	0,04	96,63	<0,05	> 92,54	7,5	68	2,41

7. Diskuze

Železo i mangan se vyskytují především v podzemních vodách, které mohou sloužit jako vodárenský zdroj pro úpravny vody. V takových případech je obsah výše uvedených prvků v průběhu roku v surové vodě v podstatě stabilní. V případě, že jako zdroj surové vody pro úpravnu slouží povrchový zdroj vody, koncentrace železa a manganu jsou oproti podzemnímu zdroji nižší, ovšem v případě vodárenských nádrží může docházet k sezonnímu výskytu těchto prvků a jejich koncentrace jsou tedy v průběhu roku nestabilní, což přináší komplikace pro

provoz úpravní, která musí adekvátně zareagovat na přítomnost těchto nežádoucích kovů a zařadit příslušnou metodu pro jejich odstranění do technologické linky úpravy vody. S tímto faktem je vhodné pracovat již při konstrukci technologické linky úpravní vody. Jednou z možných metod, hojně využívanou v praxi, pro odstranění železa a manganu je oxidace manganistanem draselným s následnou filtrací. U této metody je ovšem nevýhoda v dávkování chemikálie v průběhu procesu úpravy vody. Jednak samotná chemikálie (manganistan draselný) zvyšuje náklady na úpravu vody, ale provozní komplikací je také určování dávky tohoto oxidačního činidla, kterou je nutné optimalizovat podle aktuální koncentrace v upravované vodě, což komplikuje obsluhu úpravní vody a zvyšuje finanční náklady a to především v případech, kdy jsou koncentrace nestálé a je tedy nutné průběžně provádět optimalizační zkoušky na dávku činidla. Tento problém se dá vyřešit používáním filtračních materiálů, které provedou jak oxidaci železa a manganu, tak následnou filtraci, kdy se vysrážené formy uvedených kovů zachytí ve filtračním loži. Tyto materiály jsou vhodné především pro provoz, kde je výskyt výše zmiňovaných kovů nestabilní, protože v případě nepřítomnosti těchto nežádoucích kovů v surové vodě se filtrační hmota nezapojuje do procesu úpravy, respektive není procesem úpravy surové vody degradována její kapacita, a dokáže odstranit železo a mangan v případě sezonního výskytu okamžitě tak, aby byla efektivita celého provozu co nejvyšší.

Filtrační materiály pro odstranění železa a manganu mohou být přírodního charakteru nebo průmyslově vyráběné hmoty. V případě filtračního materiálu přírodního charakteru je zpravidla vyžadována po vyčerpání filtračních schopností obnova zpětným proplachem a po vyčerpání oxidačních schopností obnova dávkováním oxidačního činidla, což je oproti průmyslově vyráběným materiálům nevýhoda, neboť u nich ve většině případů postačuje pouze zpětný proplach pro obnovení filtračních schopností. Oxidační vrstva je u průmyslově vyráběných materiálů vytvořena již při výrobě a její kapacita postačuje na několikrát využití bez nutnosti obnovovat její funkci dávkováním oxidačního činidla, což šetří provozní náklady a umožňuje snadnější automatizaci celého provozu.

V případě využívání průmyslově vyráběných filtračních hmot je nutné provést před volbou konkrétní filtrační hmoty analýzu surové vody a celého provozu úpravní, především pak průtoku, respektive filtrační rychlosti, které je nutné v úpravně zajistit. Podle těchto parametrů se následně dá zvolit vhodná filtrační hmota pro odstranění železa a manganu.

Z testovaných hmot podle parametru filtrační rychlosti lze tedy usuzovat, že filtrační hmota Fenirama je vhodná především pro menší provozy, kde postačuje filtrační rychlost do 7 m.h⁻¹. Zbylé filtrační hmoty (Birm[®], Pyrolox[®], DMI-65) jsou určeny pro vyšší filtrační rychlosti.

Dalším důležitým parametrem pro výběr filtrační hmoty je její hmotnost, která se projevuje především v procesu praní, neboť vyprání těžší filtrační hmoty bude vyžadovat větší náklady na proces praní filtračního lože. Z tohoto hlediska se jako nejméně vhodná jeví filtrační hmota Pyrolox[®], která je téměř tři krát těžší, než nejlehčí hmota, kterou je Birm[®].

Neméně významným kritériem pro volbu filtrační hmoty je koncentrace železa a manganu v surové vodě. Všechny testované filtrační hmoty odstraňovaly mangan bez ohledu na jeho koncentraci v surové vodě a to až do koncentrace manganu v surové vodě 0,99 mg.l⁻¹. Vyšší hodnoty nebyly testovány. Výše uvedeným termínem „odstraňovaly“ je míněno snížení koncentrace pod hygienický limit $c_{(Mn)} = 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

V případě odstranění železa byla situace u jednotlivých filtračních hmot již rozdílná, ale obecně lze říci, že nižší koncentrace, blízké hygienickému limitu pro železo ($c_{Fe} = 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$), byly pomocí všech filtračních hmot sníženy. V případě vyšších koncentrací železa v surové vodě byly výsledky odstranění železa u jednotlivých hmot značně odlišné.

Filtrační hmota Birm[®] vykazovala průměrnou úspěšnost odstranění 90,27 % z počáteční koncentrace železa v surové vodě 1,02 mg.l⁻¹ a po celou dobu testu byla koncentrace železa ve filtrátu pod hygienickým limitem.

V případě filtrační hmoty Pyrolox[®] bylo nutné snížit filtrační rychlost přibližně na polovinu teoreticky vypočtené, aby docházelo k uspokojivému odželeznění pod limitní hodnotu. Snížení filtrační rychlosti způsobilo zvýšení doby zdržení surové vody ve filtrační koloně, což bylo dostatečné k odželeznění pod hygienický limit. Možným řešením by bylo také provzdušnění surové vody, což by mělo napomoci vyšší účinnosti odželeznění.

Filtrační hmota Fenirama vykazovala průměrnou účinnost odželeznění 46,43 %, což z původní koncentrace železa v surové vodě 0,98 mg.l⁻¹ nebylo dostatečné pro dosažení podlimitních koncentrací. Proto byla stejně jako v případě hmoty Pyrolox[®] snížena filtrační

rychlost přibližně o polovinu, což vedlo ke zvýšení průměrné účinnosti odželeznění na 61,74 %. Ani tato hodnota ovšem neodpovídá požadované koncentraci železa ve filtrátu. V těchto případech, kdy není filtrační schopnost dostatečná, by bylo pravděpodobně účinné zavést provzdušnění surové vody, což by mohlo vést k vyšší účinnosti odželeznění a k dosažení podlimitních hodnot.

Filtrační materiál DMI-65 po aktivaci vykazoval průměrnou úspěšnost odželeznění 96,27 % z koncentrace železa v surové vodě 1,04 mg.l⁻¹ a koncentrace železa ve filtrátu po celou dobu testu byly výrazně pod hodnotou hygienického limitu.

Průběh a výsledky jednotlivých laboratorních testů odstranění železa a manganu ukazují grafy v Příloze číslo 1 této práce.

V laboratorních podmínkách, kde byly výše uvedené filtrační hmoty testovány, byla ověřena jejich dostatečná účinnost pro odstranění manganu pod hygienickou limitní hodnotu ($c_{(Mn)}=0,05$ mg.l⁻¹) bez ohledu na koncentraci v surové vodě do koncentrace okolo 1 mg.l⁻¹. Pro odstranění železa při nízkých koncentracích okolo hygienického limitu ($c_{(Fe)}=0,2$ mg.l⁻¹) byly všechny hmoty účinné. V případě zvýšených koncentrací železa byly při nastavených parametrech podle přepočtu na zvolenou výšku filtračního lože v laboratorních podmínkách účinné hmoty Birm® a DMI-65. Po snížení filtrační rychlosti byla účinná také hmota Pyrolox®. Hmota Fenirama nebyla účinná ani při snížení filtrační rychlosti. Místo snižování filtrační rychlosti, případně jako doplněk k tomuto zákroku pro zvýšení účinnosti, by bylo možné zavést také provzdušnění surové vody, které by mělo napomoci ke zvýšení účinnosti filtračních hmot. Zařazení provzdušňovacího kroku by bylo použitelné i do automatizovaného procesu a tudíž by nesnižovalo přínosnost využívání filtračních hmot pro snížení nákladů a možnou automatizovanost celého procesu úpravy vody.

Z laboratorních testů se jeví dvě filtrační hmoty jako velmi vhodné pro odstranění železa a manganu z vody s koncentracemi železa a manganu přibližně 1 mg.l⁻¹. S přihlédnutím k dalším parametrům těchto hmot lze na základě laboratorních testů doporučit využití filtrační hmoty Birm®, protože na rozdíl od DMI-65 nevyžaduje aktivaci, čímž se ušetří chemikálie potřebné pro aktivaci filtrační hmoty před jejím použitím a usnadňuje se celková obsluha a aktivace.

Zároveň vyvstávají na základě výše uvedených skutečností další otázky, které by bylo zapotřebí prověřit a to především jaká je kapacita filtračního lože, jaká je spotřeba prací vody pro jednotlivé filtrační hmoty, zda pomůže provzdušnění pro zvýšení účinnosti odželeznění pro hmoty Fenirama a Pyrolox[®], jaké jsou náklady na provoz ve srovnání s jinými metodami odželeznění a odmanganování, jaká je závislost mezi zrnitostí daného filtračního materiálu a filtrační kapacitou... Těmto a dalším otázkám principu a využití filtračních hmot pro odstranění železa a manganu by bylo vhodné věnovat další práci.

8. Závěr

Z výše uvedených poznatků získaných z literární rešerše dostupných materiálů a laboratorních zkoušek lze usoudit, že zařazení filtračních hmot pro odstranění železa a manganu je možnou alternativou k dnes využívaným způsobům odstranění těchto kovů. Využití filtračních hmot se jeví jako perspektivní především tam, kde je výskyt zvýšených koncentrací obou kovů v surové vodě sezonní. Dále by průmyslově vyráběné hmoty mohly nalézt uplatnění v poloautomatizovaných nebo zcela automatizovaných provozech úpraven vod, neboť nevyžadují regeneraci oxidační vrstvy a pro jejich znovuvyužití, po vyčerpání filtrační kapacity, postačuje zpětný proplach prací vodou.

Na základě provedených prvních informačních testů se jeví jako nutné, prověřit další parametry uvedených hmot a to především:

- Kapacitu filtračního lože do vyčerpání filtrační kapacity.
- Spotřebu prací vody.
- Provzdušnění surové vody pro zvýšení účinnosti odželeznění pro hmoty Fenirama a Pyrolox[®].
- Finanční náklady na jednotlivé hmoty v porovnání s klasickými postupy odstraňování železa a manganu.
- Závislost zrnitosti filtračního materiálu na kapacitě filtračního lože a účinnosti filtrace.

S prověřením uvedených otázek a parametrů se počítá v rámci diplomové práce.

9. Použitá literatura

1. AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D. (2007): *Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater*. Bioresource Technol., (98): 2243-2257
2. AL-ANBER Z.A., AL-ANBER M.A.S. (2008): *Thermodynamics and kinetics of iron (III) adsorption by olive cake in a batch systém*, J.Mex.Chem.Soc., (52): 270-280
3. APS WATER SERVICES CORPORATION (2004): *Birm Water Filtration Media for Removing Iron and Manganese* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: [http://www.apswater.com/article.asp?id=78&title=Birm Water Filtration Media for Removing Iron and Manganese](http://www.apswater.com/article.asp?id=78&title=Birm%20Water%20Filtration%20Media%20for%20Removing%20Iron%20and%20Manganese)
4. AQUANORD S.R.O. (2013): *Filtrační hmoty* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://aquanord-cz.cz/filtracni-hmoty/>
5. BARLOKOVÁ D., ILAVSKÝ J. (2010): *Odstraněná Fe a Mn v ÚV Kúty – poloprevádzkové experimenty*, Sborník konference *Pitná voda 2010*, s. 241-246, V&ET Team, České Budějovice
6. BENCKO, V. (1998): *Hygiena: učební texty k seminářům a praktickým cvičením*. 2. přeprac. vyd. Praha: Karolinum, 185 s. ISBN 80-718-4551-5.
7. BIELA, R. (2013): *Tradiční a nové technologie úpravy vody*. ASIO, spol. s r.o.
8. BIELA, R., TZB-INFO (2012): *Odstraňování železa a manganu ze zdrojů pitné vody* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/9320-odstranovani-zeleza-a-manganu-ze-zdroju-pitne-vody>

9. CENIA (2015): *Indikátory Státní politiky životního prostředí ČR 2004 - 2010: Pitná voda - % obyvatelstva zásobované*. [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=193>
10. ČR. Vyhláška č. 120/2011 Sb. In: Sběrka zákonů. Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, p.o., 6. května 2011, roč. 2011, č. 120, částka 46.
11. ČR. Vyhláška č. 252/2004 Sb., Sběrka zákonů. Praha, 1. Května 2004, roč. 2004, č. 252, částka 82.
12. DETO BRNO SPOL. S.R.O. (2015): *Odželeznovací hmota Pyrolox*.
13. DOLEJŠ, P. (2009): *Provozní optimalizace a vývojové trendy vodárenské filtrace*. Vodní hospodářství, (2/2009).
14. DUTA, G.: QUANTUM FILTRATION MEDIA (2010): *How DMI 65 Granular Catalytic Material Works: Water Treatment*.
15. ECO-AQUA-SERVIS, S.R.O. (2015): *Technický list FENIRAMA FPP2*.
16. EVERS GMBH & CO. KG.(2015): *EVERZIT® Filter Materials* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://en.evers.de/produkte/kategorie/everzit-filtration>
17. GARCÍA-MENDIETA, A., SOLACHE-RÍOS M., OLGUÍN M.T. (2009): *Evolution of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems*. Microporous and mesoporous materials, (118): 489-495.
18. GRÜNWALD, A. (2002): *Zdravotně inženýrské stavby 40: Úprava vody*. 1. vydání. Praha: Vydavatelství ČVUT, 103 s. ISBN 80-01-0165-7.

19. GÜZEL F., YAKUT H., TOPAL G. (2008): *Determination of kinetics and equilibrium parameters of the batch sorption of Mn(II), Co(II), Ni (II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (Daucus carota L.) residues*; J. Hazard. Matter., (153): 1275 – 1287
20. HORÁKOVÁ M., LISCHKE P., GRUNWALD A. (1989): *Chemické a fyzikální metody analýzy vody*, SNTL, 182-183
21. HORÁKOVÁ a kol. (2003): *Analytika vody*, VŠCHT Praha, 108-109
22. CHATURVEDI, S., PRAGNESH D. (2012): *Removal of Iron for safe Drinking water. Desalination*. Amsterdam: Elsevier Publ., (303).
23. IVAR CS, spol. s r. o., TZB-INFO (2010): *Filtrace a úprava vody* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/6924-filtrace-a-uprava-vody>
24. LENNTECH (2003): *Birm*.
25. MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G (1993): *Biosorption of metals by waste biomass*, J.. Chem. Technik. Biotechnol., (58): 57-63
26. NOVÁK, M. (2012): *Používání chemických látek ve vodárenství*, VÝZKUMNÝ ÚSTAV BEZPEČNOSTI PRÁCE, V. V. I.
27. PERLMAN, H., SCIENCE FOR A CHANGING WORLD (2014): *The water cycle* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://water.usgs.gov/edu/watercycleczecchi.html>

28. PITTER, P. (2009): *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9
29. PIVOKONSKÝ, M. (2010): *Pitná voda: Znečištění zdroj a technologie úpavy* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/Pitna_voda.pdf
30. PREMIER WATER TECHNOLOGIES (2011): *Birm Filter Media for Whole House Water Filters*. Eden Prairie, [online]. Dostupné z: <http://www.premierwatermn.com/birm-iron-filter-whole-house-water-filter/>
31. PREMIER WATER TECHNOLOGIES (2011a): *Pyrolox Iron Filter Media for Iron Removal in Well Water Systems* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.premierwatermn.com/pyrolox-iron-filter-media-iron-removal-water-systems/>.
32. PRINCE MINERALS, LTD. (2015): *Water treatment: Pyrolox* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.princecorp.com/watertreatment/products/pyrolox>
33. QUANTUM FILTRATION MEDIUM (2015a): *Quantum DMI-65 Media: Advanced Oxidation Water Filtration Media*.
34. QUANTUM FILTRATION MEDIUM (2015): *Setup & activation of DMI-65 filter*.
35. ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, J. (2004): *Mikrobiologie v technologii vod*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 244 s., ISBN 80-708-0534-X, str. 120
36. SAFE WATER TECHNOLOGIES, INC. (2015): *Filtration Media: Birm* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: http://www.swtwater.com/catalog/1180_birm.htm

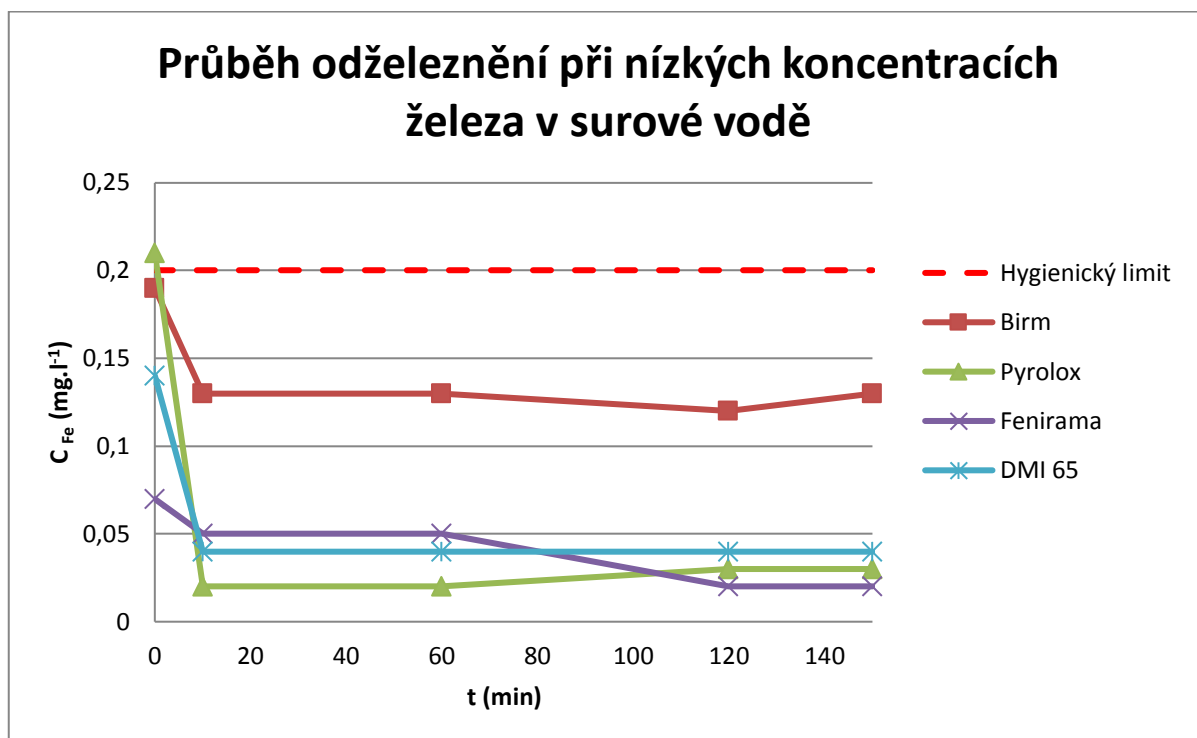
37. SAFE WATER TECHNOLOGIES, INC (2015a): *Filtration Media: MTM Filtration Media* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: http://www.swtwater.com/catalog/1305_mtm.htm
38. SEVEROČESKÉ VODOVODY A KANALIZACE, A.S. (2015): *Chemikálie* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.scvk.cz/vse-o-vode/pitna-voda/chemikalie/>
39. STĘGPNIAK, L., KĘGPA, U., STAŃCZYK-MAZANEK, E. (2008): *The research on the possibility of ultrasound field application in iron removal of water*. Desalination., 180-186.
40. STRNADOVÁ N, JANDA V. (1991): *Úprava vod s vysokým obsahem železa a manganu*, Sborník VŠCHT v Praze F28, Technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha.
41. TANG, W., WU L., GONG J., YE G., ZENG X. (2014): *Screening, identification and removal dynamics of a novel iron-manganese removal strain.*, Bio-medical materials and engineering., New York: Pergamon Press, (24): 2049-2056. ISSN 0959-2989.
42. TARASEVICH YU.I., GONCHARUK V.V., POLYAKOV V.E., KRYSENKO D.A., IVANOVA Z.G., AKSENKO E.V., TRYFONOVA M.YU. (2012): *Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite*. Journal of Industrial and engineerin chemistry. (18): 1438-1440.
43. TESÁŘÍK I. (1980): *Separácia suspendovaných častíc pri úprave vody*; VEDA, Bratislava.
44. VAGHETTI J.C.P., LIMA E.C., ROYER B., CUNHA B.M., CARDOSO N.F., BRASIL J.L., DIAS S.L.P. (2009): *Pecan nutshell as no-living biomass to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions*, J. Hazard. Matter, (162): 270-280

45. VODARENSTVI.CZ (2015): *Veškeré zdroje pitné vody jsou důkladně chráněny* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.vodarenstvi.cz/clanky/veskere-zdroje-pitne-vody-jsou-dukladne-chraneny>
46. VOLESKY, B., May, H., Holan, Z.R. (1993): *Cadmium biosorption by Saccharomyces cerevisce*. Biotechnol. Bioeng., (41): 826-829
47. WATER & WASTES DIGEST (2003): *Greensand Process Removes Iron, Manganese, Arsenic from Groundwater* [online] [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.wwdmag.com/arsenic/greensand-process-removes-iron-manganese-arsenic-groundwater>
48. WHO (2004): *Guidelines for Drinking Water Quality*, third ed., vol. I, Geneva, Italy.
49. YEDDOU N., BENSMAILI A (2007): *Equilibrium and kinetic modeling for iron adsorption by eggshells in a batch systém: effect of temperature*, Desalination (206): 127-134
50. ZUMR, V., TZB-INFO (2014): *Přehled technologií úprav vstupní vody pro vnitřní vodovod* [online]. [cit. 2015-07-16]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3313-prehled-technologie-uprav-vstupni-vody-pro-vnitрни-vodovod>
51. ŽÁČEK, L. (1999): *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. Vyd. 1. Brno: NOEL 2000, 239 s., ISBN 80-86020-22-2

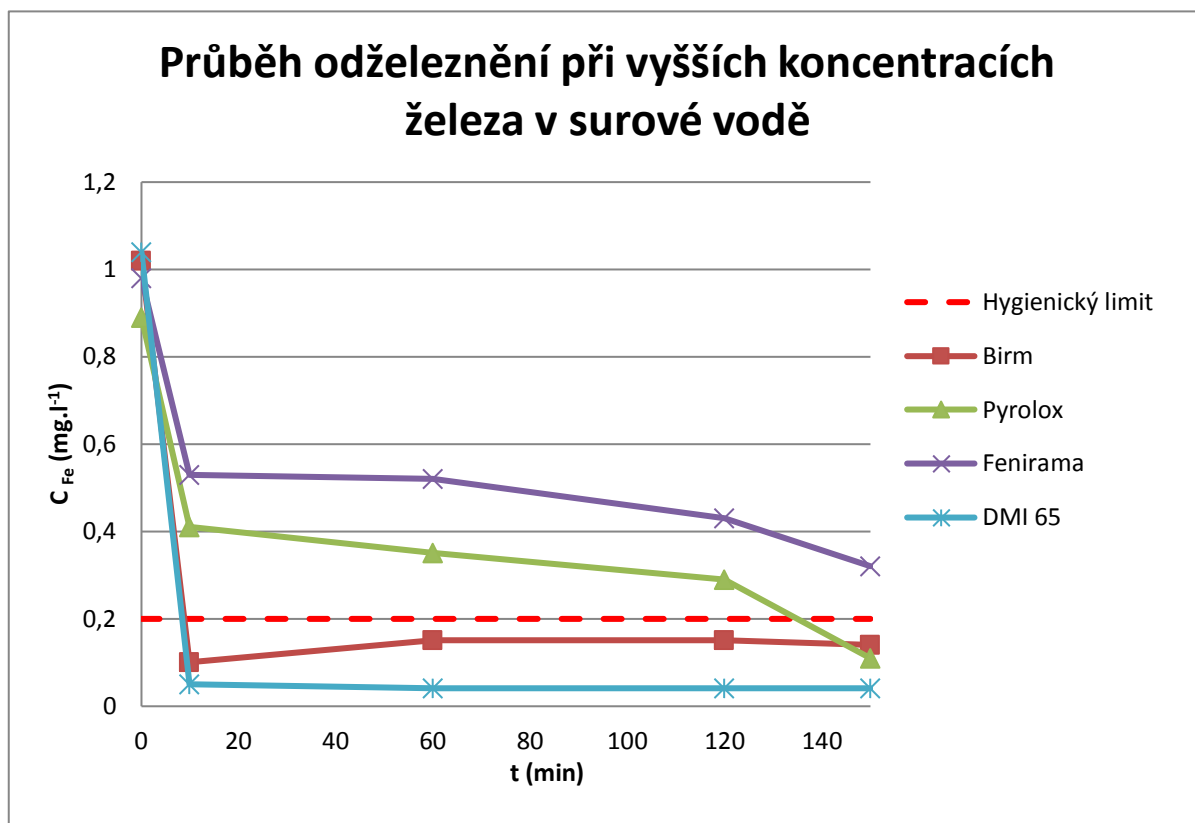
10. Přílohy

Příloha č. 1: Grafické znázornění průběhu laboratorních zkoušek

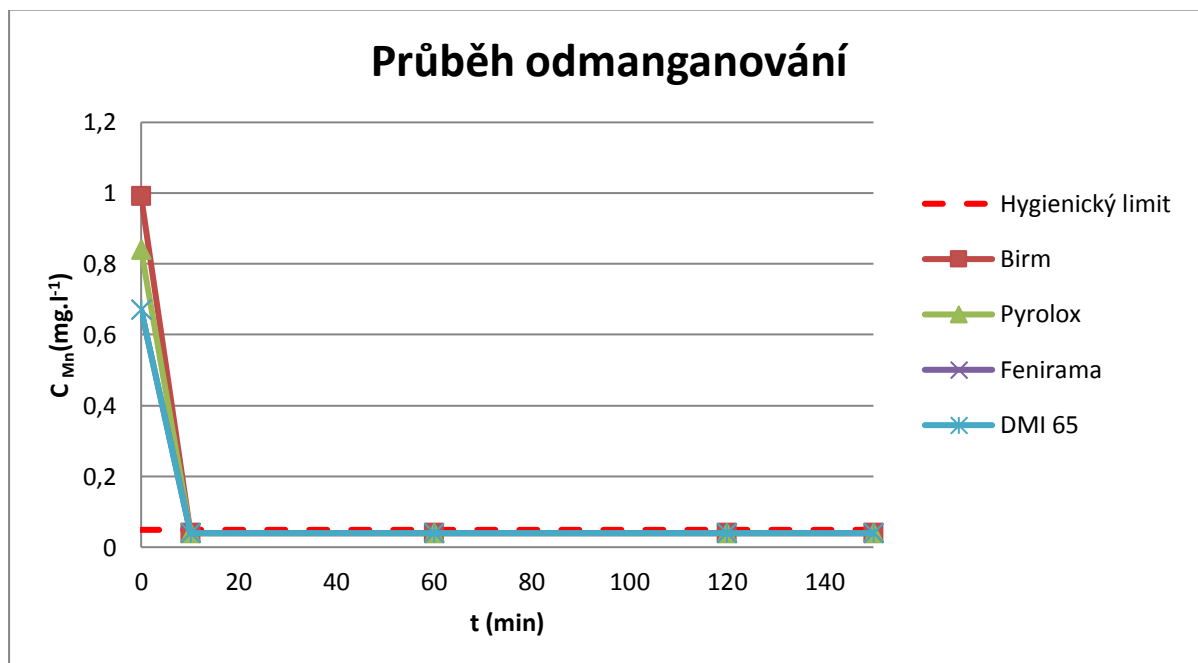
Graficky znázorněný průběh laboratorních zkoušek odželeznění a odmanganování, kde čas $t = 0$ představuje vstupní koncentrace v surové vodě a následně jsou v grafech zaneseny dle použitých filtračních hmot koncentrace ve filtrátu po průchodu filtrační kolonou.



Obrázek 4: Průběh odželeznění při nižších koncentracích



Obrázek 5: Průběh odželeznění při vyšších koncentracích



Obrázek 6: Průběh odmanganování

Příloha č. 2: Fotografie Birm®





Příloha č. 3: Fotografie DMI-65





Příloha č. 4: Fotografie Pyrolox®





Příloha č. 5: Fotografie Fenirama





Příloha č. 6: Fotodokumentace filtrační kolony pro orientační laboratorní zkoušky

